

## 研究報告 16

## 弱い水素結合に起因するテラヘルツ誘電応答の研究

**Terahertz dielectric response of weak hydrogen bond**

村上 公佑介<sup>1</sup>, 永岡 一<sup>1</sup>, 菊地 巧也<sup>2</sup>, 水野 和子<sup>2</sup>,  
山本 晃司<sup>3</sup>, 福井 一俊<sup>1</sup>, 谷 正彦<sup>3</sup>

Kohsuke Murakami<sup>1</sup>, Hitoshi Nagaoka<sup>1</sup>, Takuya Kikuchi<sup>2</sup>, Kazuko Mizuno<sup>2</sup>, Kohji  
Yamamoto<sup>3</sup>, Kazutoshi Fukui<sup>1</sup>, Masahiko Tani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福井大学工学部電気・電子工学科

<sup>1</sup>*Department of electrical and electronics Engineering, Faculty of Engineering,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>2</sup> 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

<sup>2</sup>*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of  
Engineering, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>3</sup> 福井大学遠赤外領域開発研究センター

<sup>3</sup>*Research Center for Development of Far-Infrared Region,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

**Abstract**

We have studied the terahertz absorption spectra of propionaldehyde and propionic acid to investigate weak hydrogen bonds using the terahertz time-domain spectroscopy. Both molecules dimerize by intermolecular hydrogen bonding. We found that propionaldehyde has stronger absorption between 3 and 50  $\text{cm}^{-1}$  than propionic acid. We calculated the intermolecular vibrational modes of both dimers using quantum chemical calculation. Propionaldehyde gives lower frequencies of the intermolecular vibrations than propionic acid. We conclude that we succeed in direct observation of the intermolecular vibrational absorption due to the weak hydrogen bond.

## 1. はじめに

テラヘルツ波は、周波数で見ると電波と光の間、すなわちミリ波と赤外線の間領域に位置し、電波と光の両方の性質を兼ね備えている電磁波である。周波数帯では 0.1 THz から 10 THz の電磁波を指すことが多く、1 テラヘルツ (= 1 THz) は  $10^{12}$  Hz であり、1 THz の電磁波の周期は 1 ps ( $= (1 \text{ THz})^{-1}$ ) で、波長は 0.3 mm (真空中) である。テラヘルツ波は、光のようにレンズやミラーを用いて空間を自由に取り回すことが容易であるとともに、電波のように紙、プラスチック、ビニール、半導体などの非金属や無極性物質を比較的よく透過することができる。そのため、非破壊、非接触で行う透過型テラヘルツ波イメージングの産業応用が期待されている[1]。

一方、分光的観点から見ると、テラヘルツ波の振動数領域が関係する物性は、他の周波数領域の電磁波や光が関係する物性と異なる。例えば、凝縮相における分子の集団的な低振動数モードや固体におけるフォノンモードがテラヘルツ領域にあらわれるため、分子間相互作用と分子間立体構造、そしてそのダイナミクスがテラヘルツ領域と密接に関係している。本研究では、従来の水素結合  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  と異なる水素結合、つまり、弱い水素結合  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  の分子間振動モードを、テラヘルツ時間領域分光法で直接観測し、弱い水素結合の存在を明らかにすることを目的に研究を行った。

## 2. 実験

### 2-1 テラヘルツ時間領域分光装置

テラヘルツ時間領域分光装置 (THz-TDS) の概略図を図 1 に示す。フェムト秒パルス光 (波長 780 nm) をビームスプリッターによって、ふたつのフェムト秒パルス光に分ける。フェムト秒パルス光のひとつを、エミッター用の光伝導アンテナ素子に照射し、テラヘルツ波を発生させる。発生したテラヘルツ波は複数の放物面鏡によって、ディテクター用の光伝導アンテナに集光する。もう一方のフェムト秒パルス光は、遅延ステージによって時間遅延させ、ディテクター用の光伝導アンテナ素子に照射する。遅延ステージの各位置における信号を複数回積算しながらステージをスキャンすることによって、テラヘルツ波の時系列信号を得る。この時系列信号のフーリエ変換により得られた電場振幅および位相から、テラヘルツ波領域の複素屈折率や複素誘電率を得る[2]。

### 2-2 試料、測定条件

分子間水素結合によって多量体を形成する試料として、プロピオン酸およびプロピオンアルデヒドの純液体を、常温・常圧のもとで測定した。テラヘルツ時間領域測定では、2 枚の高抵抗シリコン板 (厚さ: 3 mm) の間に薄型スペーサ (厚さ: 0.2 mm) をはさんだ液体セル (図 2) に、液体試料を入れて行った。試料と窓を透過したテラヘルツ波 (Sample THz 波)、窓のみを透過したテラヘルツ波 (Reference THz 波) のそれぞれは、10 回測定して積算したものを 1 つの時間波形データとした。Sample THz 波と Reference THz 波の測定した時刻の差が小さくなるように、Sample THz 波と Reference THz 波を連

続いて測定した1セットの測定を10回行った。Sample THz波とReference THz波のそれぞれをすべて足し合わせた時間波形データを使って、テラヘルツ時間領域解析を行い、テラヘルツスペクトルを得た。さらに、一連の測定を複数回行い、テラヘルツスペクトルの再現性の確認したのち、スペクトルを平均化した。

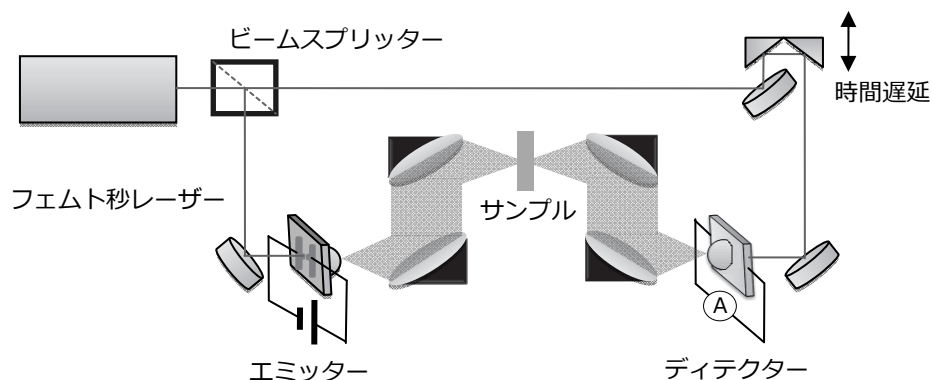


図1 テラヘルツ時間領域分光装置の概略図

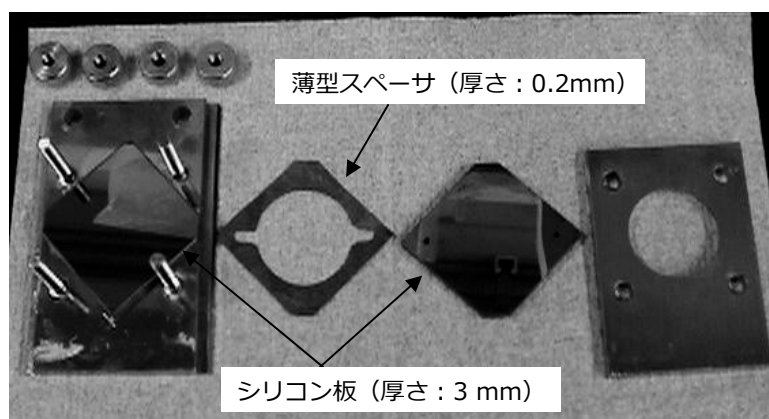


図2 液体セル

### 3. 結果

プロピオン酸の Sample THz 波と Reference THz 波のパワースペクトルを、図 3(a)に示す。試料を透過したテラヘルツ波は  $90 \text{ cm}^{-1}$  まで帯域を持ち、テラヘルツ吸収スペクトルは  $5 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$  で再現性が得られた(図 3(b))。プロピオン酸の吸光係数スペクトルは、波数が増加するに従って、緩やかに増加する。

プロピオンアルデヒドの Sample THz 波と Reference THz 波のパワースペクトルを、図 4(a)に示す。試料を透過したテラヘルツ波は  $70 \text{ cm}^{-1}$  まで帯域を持ち、テラヘルツ吸収スペクトルは  $5 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  で再現性が得られた (図 4(b))。プロピオンアルデヒドの吸光係

数スペクトルは、波数の増加にともなって急激に上昇するが、 $50\text{ cm}^{-1}$  付近で増加が緩やかになる。また、テラヘルツ領域のプロピオンアルデヒドの吸光係数は、プロピオン酸の吸光係数の2倍以上であり、プロピオンアルデヒドは、プロピオン酸と比較して  $5\sim 60\text{ cm}^{-1}$  に非常に強い吸収を持つことを示している。

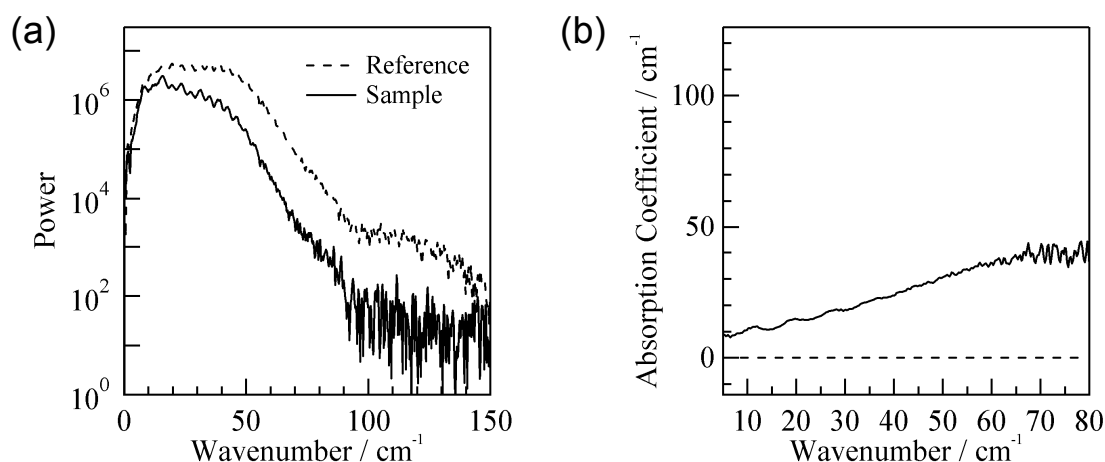


図3 プロピオン酸のテラヘルツスペクトル：(a)パワースペクトルと(b)吸光係数スペクトル。

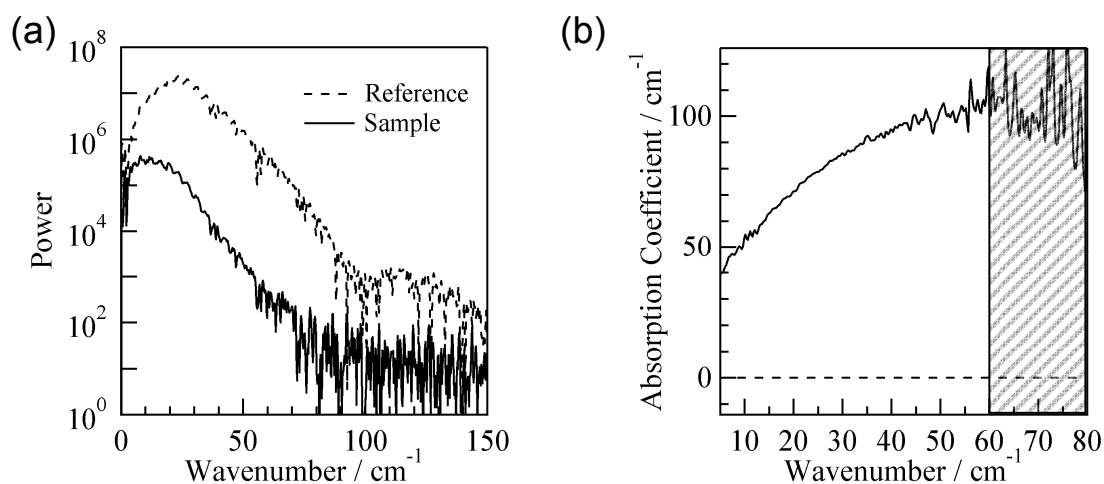


図4 プロピオンアルデヒドのテラヘルツスペクトル：(a)パワースペクトルと(b)吸光係数スペクトル。(b)の斜線部分はノイズレベルの領域で、スペクトルが測定できていない領域。

#### 4. 考察

プロピオン酸とプロピオンアルデヒドのテラヘルツ吸光係数スペクトル(図4(b)及び図5(b))の起源を分子論的に考察するために、それぞれの2量体の量子化学計算を行った。量子化学計算は Gaussian 09 を使用し、B3LYP を用いた密度汎関数法で行った[3]。

基底関数に 6-311++G(2d,p)を用いた。図 5 に、プロピオン酸とプロピオンアルデヒドの 2 量体を示す（点線部分は分子間水素結合）。また、図 6 に、プロピオンアルデヒドおよびプロピオン酸の分子間水素結合に起因する、2 量体の 6 個の基準振動モード（図 6）を示す。これらの基準振動モードは、プロピオン酸 2 量体とプロピオンアルデヒド 2 量体で類似しており、それぞれ類似した基準振動モードを同じ記号で表わしている [4]。それぞれの 2 量体の、量子化学計算で見つかった 2 つの安定化構造（図 7）に対して、基準振動解析をした結果を表 1 に示す。

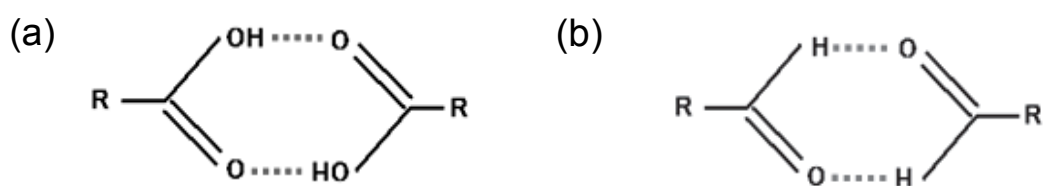


図 5 2 量体の分子構造 ( $R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ): (a)プロピオン酸 と(b) プロピオンアルデヒド。点線は、分子間水素結合をあらわす。

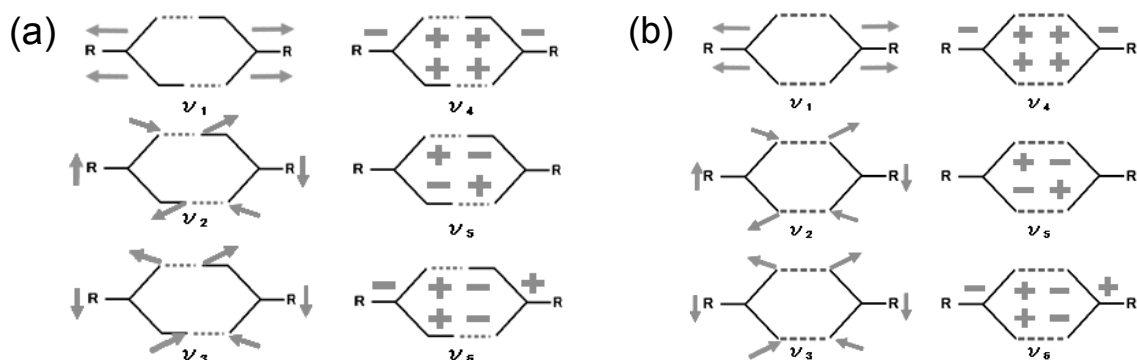


図 6 2 量体の振動モード: (a)プロピオン酸と(b)プロピオンアルデヒド。 $\nu_1$ : 対称伸縮,  $\nu_2$ : 面内ねじれ,  $\nu_3$ : 逆対称伸縮,  $\nu_4$ : 対称面外変形,  $\nu_5$ : 面外ねじれ,  $\nu_6$ : 反対称面外変形。

プロピオンアルデヒド 2 量体の分子間振動モードの振動数は  $15 \sim 55 \text{ cm}^{-1}$  に分布している（表 1）。一方、プロピオン酸 2 量体の分子間振動モードの振動数は  $40 \sim 155 \text{ cm}^{-1}$  に分布している。また、それぞれの 2 量体の類似した分子間振動モードに対して、プロピオンアルデヒド 2 量体のすべての赤外活性な振動モードの周波数は、プロピオン酸 2 量体よりも低い。これらの結果は、プロピオンアルデヒドが  $5 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  で非常に強い吸収を示すこと、および、この周波数領域でプロピオンアルデヒドの吸収がプロピオン酸の吸収よりも大きいことと矛盾しない。

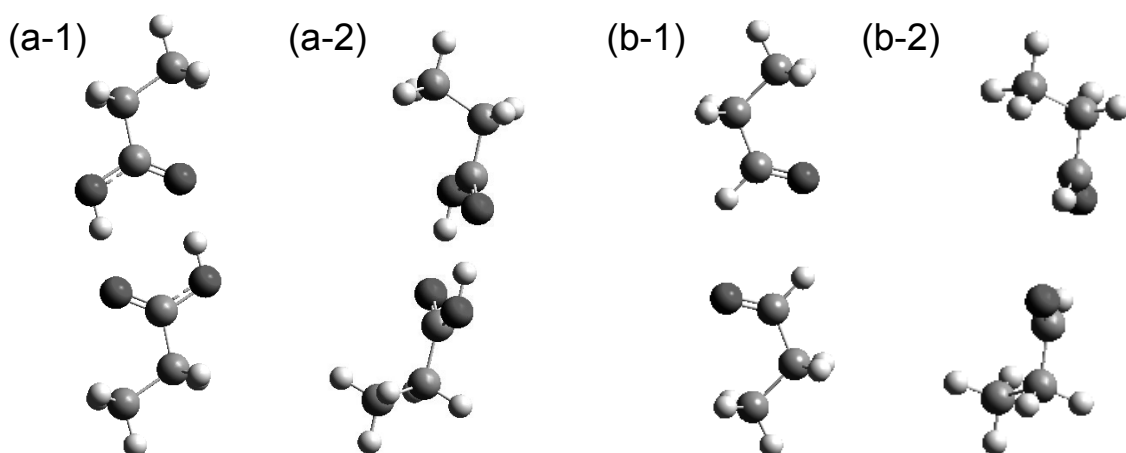


図 7 2 量体の安定化構造。(a-1), (a-2) : プロピオン酸の 2 量体。(b-1), (b-2) : プロピオンアルデヒドの 2 量体。

表 1 量子化学計算による 2 量体の分子間基準振動モードの固有振動数

mode	プロピオン酸 2 量体 (a-1)		プロピオン酸 2 量体 (a-2)	
	$I_{\text{IR}}$ / km mol <sup>-1</sup>	Calc. freq. / cm <sup>-1</sup>	$I_{\text{IR}}$ / km mol <sup>-1</sup>	Calc. freq. / cm <sup>-1</sup>
v <sub>1</sub>	0	157.6	0.2	140.5
v <sub>2</sub>	0	128.5	0.05	166.5
v <sub>3</sub>	8.9	111.8	19	151.6
v <sub>4</sub>	4.2	46.6	1.4	44.1
v <sub>5</sub>	0.002	75.3	0.5	72.4
v <sub>6</sub>	0	101.2	1.0	90.3

mode	プロピオンアルデヒド 2 量体 (b-1)		プロピオンアルデヒド 2 量体 (b-2)	
	$I_{\text{IR}}$ / km mol <sup>-1</sup>	Calc. freq. / cm <sup>-1</sup>	$I_{\text{IR}}$ / km mol <sup>-1</sup>	Calc. freq. / cm <sup>-1</sup>
v <sub>1</sub>	0	63.7	0.3	70.7
v <sub>2</sub>	0	54.0	0.07	55.5
v <sub>3</sub>	10.8	41.9	13.8	54.7
v <sub>4</sub>	0.07	2.6	2.5	17.2
v <sub>5</sub>	13.0	33.5	1.9	35.2
v <sub>6</sub>	0	24.0	2.4	28.7

また、これまでにフーリエ変換型遠赤外分光装置を用いた遠赤外吸収測定によって、常温・常圧におけるプロピオン酸の吸収ピークが 157 cm<sup>-1</sup>に観測されている[4]。この吸収バンドは、プロピオン酸 2 量体のv<sub>3</sub> (逆対称伸縮) に対応し、分子間振動モードの中で一番大きな赤外強度を持つ (表 1(a))。また、v<sub>3</sub> 以外の基準振動モードのすべての赤外強度は、v<sub>3</sub> の赤外強度の 1/2 以下 (表 1(a)左の構造)、1/10 以下 (表 1(a)右の構造)

である。つまり、プロピオン酸のテラヘルツ吸収スペクトル（図 3(a)）では、 $\nu_3$  による  $157\text{ cm}^{-1}$  のバンドのすそ野の吸収、および、 $\nu_3$  以外の比較的弱いモードのよる吸収が観測されているものと考えられる。

これらの結果から、図 4(b)のテラヘルツ吸収スペクトルは、弱い水素結合に起因する分子間振動を観測したものであると結論することができる。

## 5. まとめ

本研究では、弱い水素結合の存在を明らかにするために、プロピオン酸とプロピオンアルデヒドをテラヘルツ時間領域分光法によって調べた。

プロピオンアルデヒドでは、 $50\text{ cm}^{-1}$  よりも低周波領域で  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  の弱い水素結合に起因する吸収が観測された。一方、 $50\text{ cm}^{-1}$  よりも低周波領域では、プロピオン酸の吸収はプロピオンアルデヒドよりも小さかった。2 量体に対する量子化学計算の基準振動解析結果は、それぞれの純液体のテラヘルツ吸収スペクトルを定性的に説明することができた。弱い水素結合に起因する分子間振動を、テラヘルツ時間領域分光法によって直接観測することができた。

## 参考文献

- [1] 西澤 潤一, テラヘルツ波の基礎と応用 (工業調査会, 2005)
- [2] 阪井 清美, 分光研究 **50**, 261 (2001).
- [3] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [4] Möller, K. D.; Rothschild, W. G., "Far-Infrared Spectroscopy," Wiley-Interscience, New York, (1971).